

1 5 1 1 2 0 0 4 / U 5 1 4 2 1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



14.07.2004

REC'D 02 AUG 2004
WIPO

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

 **Aktenzeichen:** 103 31 520.9

Anmeldetag: 11. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: Vantico AG, Basel/CH

Bezeichnung: Haftvermittler für Plastisole

IPC: C 08 L, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Holß

Haftvermittler für Plastisole

Die Erfindung betrifft Haftvermittler auf Basis von Polyaminoamiden, enthaltend Ethyldiglykol, sowie die Verwendung dieser Haftvermittler zur Haftverbesserung für PVC-Plastisole.

Plastisole werden in grossem Umfang zum Korrosionsschutz von metallischen Oberflächen verwendet. Insbesondere im Automobilsektor werden Plastisole zum Abdichten, Verbinden und Versiegeln von Nähten und Bördelfalzen und zum Schutz von aussenliegenden Flächen, beispielsweise Unterböden und Schweller verwendet.

Für diese Zwecke werden meist Plastisole auf der Basis von PVC-Polymerisaten oder PVC-Copolymerisaten verwendet. Diese Plastisole bestehen aus feinen Polymerteilchen, die in einem nicht flüchtigen Weichmacher dispergiert sind. Die Polymerteilchen sind bei Raumtemperatur in der flüssigen Phase nicht löslich. Bei höherer Temperatur (Gelierungstemperatur) lösen sich die Polymerteilchen im Weichmacher. Beim Abkühlen verfestigt sich die homogene Lösung zu einem elastischen oder starren Belag. Derartige Überzüge werden in erster Linie durch Streichen, Walzen oder Spritzen auf die zu schützenden Werkstoffe aufgebracht.

Die Formulierung von weichmacherhaltigen Polyvinylchlorid-Überzugsmassen (Plastisole), deren Herstellung und Anwendung ist weitgehend in: Krekeler/ Wick, Kunststoff-Handbuch (1963), Band II, Teil 1, S. 396 ff., beschrieben.

Ein wesentliches Kriterium für die Güte solchermassen applizierter Plastisole ist deren Haftung am beschichteten Werkstoff. Lockere Adhäsion der Schutzschicht erhöht die Gefahr des Eindringens aggressiver Medien. So kann z.B. Wasser den Überzug unterwandern und das Metall korrodieren. Dies wird umso eher möglich sein, je geringer die Haftung des Schutzfilms am Metall ist. Zur Erhöhung der Haftung dieser Überzüge werden deshalb in der Praxis dem weichmacherhaltigen Polyvinylchlorid haftverbessernde Additive zugegeben. Aufgabe der Haftvermittler ist es, eine dauerhafte Haftfestigkeit auf den Oberflächen von gebräuchlichen Werkstoffen, wie beispielsweise nichtentfettetem Rohstahl, verzinkten - oder verzinnnten Blechen, elektrotauchlackierten Blechen etc., zu bewirken.

In der Vergangenheit ist eine Reihe an Haftvermittlern für PVC-Plastisole entwickelt worden. Beispiele für solche Haftvermittler sind z.B. Polyamine, Epoxidharze, blockierte Isocyanate, organofunktionelle Silane, Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure.

In den meisten Fällen werden als Haftvermittler Imidazolingruppen enthaltende Polyaminoamide eingesetzt. Diese weisen eine gute Haftung auf dem Substrat auch in relativ geringen Konzentrationen im Plastisol auf. Die Herstellung dieser Polyaminoamide erfolgt aus sogenannten polymerisierten Fettsäuren und einem Überschuss an Polyethylenpolyaminen durch Polykondensation. Der Ausdruck polymerisierte Fettsäuren umfasst polymerisierte Fettsäuren, die aus ungesättigten, natürlichen und synthetischen, einbasischen, aliphatischen Säuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 18 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Die Fettsäuren lassen sich nach allgemein bekanntem Verfahren polymerisieren (beispielsweise entsprechend der DE 25 06 211 A1). Derartige Haftvermittler sind z.B. in der DE 26 54 871 A1 und in der DE 32 01 265 A1 beschrieben. In der DE 44 00 509 A1 werden Plastisolzusammensetzungen beschrieben, in denen zu den üblichen Haftvermittlern auf Basis von Polyaminoamiden der Zusatz von sekundären Haftvermittlern in Form von drei- oder höherwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder Alkanolaminen zu PVC-Plastisolen deren Hafteigenschaften, insbesondere auf kataphoresisch beschichteten Blechen verbessert. Im Versuchsteil wird hierbei als sekundärer Haftvermittler Glycerin eingesetzt. Diese sekundären Haftvermittler müssen jedoch zusätzlich zu den primären Polyaminoamidhaftvermittlern, die üblicherweise in einer Menge von ca. 1 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Plastisolmenge) in das Plastisol eingearbeitet werden, zugegeben werden. Ausserdem ist die Viskosität der eingesetzten Polyaminoamide in der Regel sehr hoch, sodass das Einarbeiten in das Plastisol erschwert wird.

Um die Viskosität zu senken und somit eine gute Verarbeitbarkeit des Haftvermittlers, z.B. zum Einmischen des Haftvermittlers in das Plastisol, zu gewährleisten, sowie den Preis dieser Haftvermittler zu senken, werden häufig diese, in der Regel sehr hochviskosen Haftvermittler, mit Weichmachern formuliert. Weichmacher beeinflussen jedoch die Haftung des PVC-Plastisols auf dem Substrat in den meisten Fällen negativ. Häufig werden als Weichmacher Phthalsäureester wie z.B. Dibutylphthalat, Dioctylphthalat oder Dinonylphthalat eingesetzt. Als negativ hat sich deren geringe Verdünnungswirkung im Haftvermittler erwiesen. Es müssen

relativ hohe Mengen dieser Phthalate verwendet werden, um eine ausreichende Verarbeitbarkeit zu gewährleisten.

Grössere Mengen dieser Weichmacher beeinflussen jedoch die Haftung auf dem Substrat negativ. Dialkylphthalate als Weichmacher in Haftvermittlern verursachen zudem im Laufe der Zeit einen Viskositätsanstieg des Haftvermittlers, was durch Aufspaltung des Esters und Reaktion mit den freien Amingruppen im Polyaminoamid/Imidazolin zu erklären ist. Die Verwendbarkeit dieser Haftvermittler ist somit zeitlich begrenzt, da nach einiger Zeit eine Unverträglichkeit und schliesslich eine Gelierung eintreten. Ausserdem ist die Verwendung von Dialkylphthalaten in letzter Zeit aufgrund der toxikologischen Gefahren dieser Produktklasse in Kritik geraten. In der DE 694 02 959 T2 wird ein Verfahren zur Herstellung von speziellen Polyamidharzen beansprucht, die gemäss Anspruch 9 als Weichmacher Dioctylphthalat, Benzylalkohol und Diisopropyl-naphthalin enthalten. In der EP 0 658 574 A1 wird die Verwendung von Amidoaminen, Imidoaminen und Esteraminen auf der Basis von a) Copolymeren aus einfach ungesättigten Carbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Verbindungen und b) Polyaminen als Haftverbesser beschrieben, wobei als Weichmacher ebenfalls die zuvor erwähnten Verbindungen eingesetzt werden. Die Verwendung dieser Weichmacher führt jedoch ebenfalls mit steigendem Anteil im Haftvermittler zu einer Verschlechterung der Haftung des Plastisols am Substrat.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, ein Zusatzmittel für Haftvermittler in PVC-Plastisolen zur Verfügung zu stellen, das verträglich mit dem Polyaminoamid ist, eine gute Verdünnungswirkung auf den Haftvermittler hat, sowie viskositätsstabil ist, und schliesslich die Haftung der PVC-Plastisole auf dem Substrat möglichst wenig beeinflusst.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst durch die Verwendung von Haftvermittlern, die, neben einem Polyaminoamid, Ethyldiglykol (Ethylcarbitol) enthalten. In Abhängigkeit von dem Haftungsverhalten und der Menge des jeweils eingesetzten Polyaminoamids kann die vorteilhaft eingesetzte Menge an Ethyldiglykol innerhalb eines sehr weiten Bereiches variieren. Geht man jedoch von den gebräuchlichen Anteilen an Haftvermittler von 0,5 bis 2 Gew.-% in der jeweiligen Plastisolmasse aus, sollte jedoch zweckmässigerweise, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Haftvermittlers, die eingesetzte Menge an Ethyldiglykol mindestens 10 Gew.-% und höchstens 60 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% betragen. Überraschenderweise haben derartige Verbindungen (Ethyldiglykol), auch in diesen sehr hohen Mengen von 40 bis 50 Gew.-% im Haftvermittler,

keinen negativen Einfluss auf die Haftung des PVC-Plastisols auf dem Substrat. Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Haftung der PVC-Plastisole auf dem Substrat bei steigender Menge an Zusatzmittel im Haftvermittler abnimmt, da der Anteil des Haftvermittlers selbst geringer wird. Die Haftung des PVC-Plastisols auf dem Substrat wird jedoch auch bei einem Anteil von Ethyldiglykol von 50% im Haftvermittler nicht oder zumindest kaum beeinflusst. Die Viskosität der Haftvermittler ist gering und der Haftvermittler ist viskositätsstabil.

Gegenstand dieser Erfindung sind somit Haftvermittler für PVC-Plastisole, dadurch gekennzeichnet, dass sie, neben einem Polyaminoamid, Ethyldiglykol enthalten, wobei, bezogen auf die Gesamtmenge an Haftvermittler, mindestens 10 Gew.-% und höchstens 60 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% Ethyldiglykol im Haftvermittler enthalten ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen für Werkstoffe, bei dem Plastisole auf Basis von feinteiligen Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridpolymerisaten, welche übliche Füllstoffe, Additive, Weichmacher und Haftvermittler enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass Haftvermittler verwendet werden, die, neben einem Polaminoamid, Ethyldiglykol in Mengen von mindestens 10 Gew.-% und höchstens 60 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Haftvermittler, enthalten.

Die Haftvermittler werden in Anteilen von 0,3 – 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben, homogenisiert und die derartig zubereiteten Plastisole werden bei Temperaturen ab 90°C, bevorzugt bei 120°C bis 160°C, auf dem Werkstoff eingebrannt.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Plastisole für die Herstellung von Überzügen auf Werkstoffen, enthaltend feinteiliges Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridpolymerisate, übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive und Haftvermittler, dadurch gekennzeichnet, dass ein erfindungsgemässer Haftvermittler enthalten ist.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen 2-4 wird der Polyaminoamidhaftvermittler Euretek 563 aus Beispiel 1 unter Rühren auf ca. 100°C erwärmt, und die entsprechend Zusatzmittel zugegeben und anschliessend homogenisiert.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

Euretek® 563 (kommerzieller Haftvermittler auf Basis eines Polyaminoamides der Fa. Vantico AG).

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

60% Euretek 563; 40% Dioktylphthalat.

Beispiel 3:

60% Euretek 563; 40% Ethyldiglykol.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

80% Euretek 563; 20% Glycerin.

Herstellung der Plastisole:

Zu einem Plastisol bestehend aus:

35% Diisononylphthalat; 25% verpastbarem PVC (z.B. Solvic® 347 MB); 16,0% gecoatete Kreide (Socal® 312); 16,5% natürliche Kreide (Juraperle); 2,0% CaO; 0,2% ZnO und 4,3% Exxsol® 80 werden 1% der oben genannten Polyaminoamide der Beispiele 1 bis 4, bezogen auf die Gesamtmischung, als Haftvermittler zugesetzt.

Die Haftvermittler können natürlich auch anderen üblichen Plastisolformulierungen, als oben angegeben, zugesetzt werden, um die erfindungsgemässen selbsthaftenden Plastisole zu erhalten.

Die mit den erfindungsgemässen Plastisolen erzielbare Haftung wird manuell bestimmt. Dazu werden KTL-Bleche, Typ Cathognard 400 der Fa. BASF verwendet. Masse der Fügeteile: 25 x 100 mm.

Durchführung:

Auf dem KTL-Streifen wird mit dem Spatel ein ca. 1,5 cm breiter und ca. 5 cm langer Streifen des PVC-Plastisols aufgebracht und mit dem Rakel abgezogen, so dass ein 1,5 cm breiter Probestreifen mit einer Schichtdicke von 1,5 mm entsteht. Der Probekörper wird in den temperierten Trockenschrank gelegt und 30 Minuten bei 140°C eingebrannt. Nach dem Einbrennen wird der Probekörper aus dem Trockenschrank geholt. Nach dem Abkühlen (Dauer mindestens zwei Stunden) kann die Haftprüfung durchgeführt werden. Dafür werden beide Seiten des Teststreifens mit dem Messer ca. 0,5 cm breit eingeschnitten. Nun wird von Hand getestet, ob sich der Probestreifen abziehen lässt.

Für die Beurteilung wird die folgende Klassifizierung verwendet:

—	überhaupt keine Haftung
O	Streifen lässt sich mühelos abziehen; verbleibender leichter Plastisolfilm auf der KTL-Schicht
⊕	Streifen lässt sich nur schwer abziehen; verbleibender leichter Plastisolfilm auf der KTL-Schicht
+	Streifen lässt sich nur schwer und bruchstückhaft abziehen; verbleibender deutlicher Plastisolfilm auf der KTL-Schicht
++	Streifen lässt sich nicht abziehen

Die Ergebnisse der Messungen sind in nachfolgender Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

Beispiel	Viskosität** bei 25°C [mPa•s]	Viskosität bei 75°C [mPa•s]	Manuelle Haftung	Viskosität bei 75°C [mPa•s] nach Lagerung 30Tage / 50°C	Aussehen nach Lagerung 30 Tage / 50°C
1	n.m ^{*)}	16500	++	16600	klar
2	22300	1300	+	6000	trübe/ unverträglich
3	4300	300	++	305	klar
4	n.m ^{*)}	12000	⊕	12600	klar

^{*)} nicht messbar bei 25°C (zu hochviskos). ^{**) Die Viskositäten wurden mit einem Haake Rotationsviskosimeter VT 550 nach Angaben des Herstellers bestimmt.}

Interpretation der Ergebnisse:

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, weist der erfindungsgemässe Haftvermittler (Beispiel 3) eine sehr geringe Viskosität auf und ist daher leicht zu verarbeiten. Im Gegensatz zu Vergleichsbeispiel 2 ist der erfindungsgemässe Haftvermittler auch nach Lagerung bei höheren Temperaturen lagerstabil und wird dadurch für den Anwender nach längerer Lagerungszeit nicht unbrauchbar. Die Haftung des Plastisols auf dem Substrat ist bei Verwendung der erfindungsgemässen Haftvermittler mit einem Anteil von Ethyldiglykol von 40% an der Gesamtmenge überraschenderweise hervorragend (Beispiel 3). Die Haftung bei Verwendung der Haftvermittler aus den Vergleichsbeispielen 2 und insbesondere 4, lässt mit zunehmender Verdünnung teilweise deutlich nach. Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Haftung der Plastisole auf dem Substrat auch unter Verwendung von Ethyldiglykol im Haftvermittler mit steigendem Anteil Ethyldiglykol sinkt. Überraschenderweise ist die Haftung auf dem Substrat unvermindert gut. Dieses Ergebnis war nicht vorhersehbar.

Patentansprüche

- 1) Haftvermittler für Plastisole, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler neben einem Polyaminoamid zusätzlich Ethyldiglykol (Ethylcarbitol) enthält.
- 2) Haftvermittler gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Ethyldiglykol mindestens 10 Gew.-% und höchstens 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge Haftvermittler, beträgt.
- 3) Haftvermittler gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Ethyldiglykol 25 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% betragen bezogen auf die Gesamtmenge Haftvermittler, beträgt.
- 4) Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebverbindungen für Werkstoffe, bei dem Plastisole auf Basis von feinteiligem Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisaten, welche übliche Füllstoffe, Additive, Weichmacher und Haftvermittler enthalten, aufgebracht werden, dadurch gekennzeichnet, dass ein Haftvermittler gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3 verwendet wird.
- 5) Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler in Anteilen von 0,3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben, homogenisiert, und die derartig zubereiteten Plastisole bei Temperaturen ab 90°C, bevorzugt 120°C bis 160°C auf dem Werkstoff eingebrannt werden.
- 6) Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler in Anteilen von 0,5 bis 2, bevorzugt 1 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben wird.
- 7) Plastisole für die Herstellung von Überzügen auf Werkstoffen, enthaltend feinteiliges Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisate, übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive und Haftvermittler, dadurch gekennzeichnet, dass ein Haftvermittler gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3 enthalten ist.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Haftvermittler für Plastisole, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler neben einem Polyaminoamid zusätzlich Ethyldiglykol (Ethylcarbitol) enthält, ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebverbindungen für Werkstoffe, sowie Plastisole unter Mitverwendung dieser Haftvermittler.